

国内外石油污泥处理技术研究进展

郭绍辉¹, 彭鹤威¹, 闫光绪¹, 杨双春^{1,2}, 陈春茂¹

(1. 中国石油大学化工学院环境中心, 北京 102249; 2. 辽宁石油化工大学环境中心, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 针对国内外石油企业由于污泥问题难以持续发展的现状, 介绍了石油污泥的特性以及石油污泥处理技术, 包括萃取、焦化、焚烧、调剖、生物等方法, 并提出我国石油污泥研究的发展以无害化、资源化为方向的建议。

关键词: 石油污泥; 无害化; 资源化

中图分类号: X78

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)03-0036-04

Progress in treatment of petroleum sludge at home and abroad

GUO Shao-hui¹, PENG Ge-wei¹, YAN Guang-xu¹, YANG Shuang-chun^{1,2}, CHEN Chun-mao¹

(1. Environmental Research Center, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Environmental Research Center, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: At present, the petroleum enterprises are difficult to keep sustainable development because of the sludge problem, so the characteristic analysis and current technological progress in sludge disposal are introduced in this paper, such as extraction, coking, incineration, injection profile adjustment and biological technology. Then, the harmless and resource-orientation are proposed as the main development directions for the studies on petroleum sludge in our country.

Key words: petroleum sludge; harmless; resource-orientation

2006年,我国工业固体废物产生量为15.20亿t,比2005年增加13.1%,其中部分工业危险废物不能无害化处理加剧了这一局面。油田炼厂的石油污泥,国外称为石油污染土壤(Petroleum Contaminated Soil)就是其中的一种^[1]。石油污泥是在石油开采、运输、炼制及含油污水处理过程中产生的含油固体废物。这种污泥具有产量大、含油量高、重质油组分高,并且还含有大量的残留油类、苯系物、酚类、蒽、芘等恶臭有毒物质、重金属^[2]以及盐类、多氯联苯、二噁英、放射性核元素,由于其综合利用方式少、处理难度大,其处理目前是世界性难题,尤其对于发展中国家的石油化工行业来说,其核心技术的研究已经成为企业能否持续发展的关键^[3-4]。下面将对这一特殊固体废物的国内外处理技术进行评述,以期切实可行处理工艺的开发提供参考。

1 石油污泥的来源、特性与危害

1.1 来源

石油污泥的成分极其复杂^[5],一般由水、乳化油及悬浮固体杂质组成,其水合带电性形成了稳定的分散状态,含油污泥中的大多数颗粒是相互排斥而非相互吸引的。由于其固含量较低、含水率高,因而体积庞大。污泥中油的成分也较复杂,有浮油、分散

油、乳化油、溶解油等,致使含油污泥黏度大,难于脱水。按其来源主要分为以下4种:①原油开采污泥,来源于地面处理系统(如油基钻井液),是在采油污水处理过程中产生的,由污水净化处理中投加的净水剂形成的絮体、设备及管道腐蚀产物和垢物、细菌等组成;②油田集输污泥^[6],主要来源于接转站、联合站的油罐、沉降罐、污水罐、隔油池底泥,炼厂含油污水处理设施、轻烃加工厂、天然气净化装置清除出来的油沙、油泥,钻井、作业、管线穿孔而产生的落地原油及含油污泥,污水处理过程中还加入了大量的凝聚剂、缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等水处理药剂;③炼油厂污水处理厂的“三泥”主要来源于隔油池底泥、浮选池浮渣、原油罐底泥等;④另外一类是堆放型污泥,是各炼油厂集中堆放或填埋的处理后含油污泥,相对其他类污泥来说,这类污泥含油量少,颜色偏黑,但杂质较多,典型的堆放型含油污泥,油、泥、水所占的大致比例是10%、85%、5%。

1.2 危害

大量未经处理或处理不彻底的石油污泥已成为油田和炼厂的沉重负担。尤其是我国东部油田已进入中高含水期,采油量大增的同时,含油污泥也随之增加,特别是一些高含砂采出液,目前每万吨采油液含砂484t,每万吨原油含砂23.94t。而且三次采油

过程中大量化学药剂的添加更增加了含油污泥处理的难度,部分污泥被带入污水处理系统,在系统内形成恶性循环。另外,含油污泥的存在使回注水中悬浮物含量严重超标,堵塞地层,造成油层吸水能力下降,注水压力不断升高;同时,使水井增注措施(主要是酸化)有效期下降,增加了处理费用和工作量。为确保注水水质,防止悬浮物在系统中恶性循环,每天被迫外排的大量污泥既造成了水资源浪费,又污染了环境。污水处理系统中的含油污泥油质量分数为2%~10%,在除砂器、原油处理的压力容器和大罐中所排出的污泥含油质量分数为25%~30%,炼厂排出的污泥中含油质量分数高达30%~35%,这些污泥中含有大量的污油。

2 国内外的石油污泥处理技术研究进展

由于新鲜的石油含水率高,成分较为复杂,通常先作浓缩脱水处理。常用的浓缩方法为重力浓缩和离心分离技术。浓缩后污泥含油量高、质地黏稠的含油污泥处理方法有萃取法、焦化法、生物处理法、电解凝聚、固液分离法、气浮法等。对于简易处理后油含量及有害成分不高的含油污泥,可以使用调剖法、固化/稳定化、填埋、焚烧等方法进行处理。下面将分别对国内外各种处理技术的研究进展进行评述。

2.1 萃取法

溶剂萃取法是国外已经应用的一种油田污泥处理方法^[7-8],利用丙烷三乙胺、重整油和超临界液态CO₂等溶剂,将油类等从污泥中抽提出来,目前前沿技术主要是多级分离萃取和超临界流体萃取。中国科学院南京地理与湖泊研究所研究了三相萃取处理石油污泥的方法,逆流三相萃取胜东油田和孤东油田污泥后污泥中剩油含油质量分数分别为0.839%和0.801%^[9]。溶剂萃取法的优点是处理石油污泥较彻底,能够将大部分石油类物质提取回收,但流程长,工艺复杂,只适用于含大量难以降解的有机物石油污泥。另外萃取剂价格昂贵,成本高,国内还没有将其实际应用于炼厂含油污泥的处理,此项技术发展的关键是要开发出高性价比的萃取剂,另外,直接萃取油泥,将萃取不完全且含水量高,影响油泥中其他物质溶于萃取剂、脱水剂或者脱水流程的研究也是此类方法重点之一。目前超临界液态CO₂萃取剂及超临界流体萃取(SPE)技术的开发是含油污泥的溶剂萃取的新的研究方向。

热萃取法是国内独立开发的石油污泥综合利用

技术,含油污泥经热萃取/脱水后,油回收,水被脱出,脱出水的化学需氧量(COD)质量浓度<1 000 mg/L,含油质量浓度<150 mg/L,水质不乳化,降低污水处理场水质冲击。其固体物和油转移到馏分油中,处理得固体燃料。

2.2 焦化法

焦化反应处理石油污泥是使油泥中的矿物油深度裂解,生成化学性质稳定的石油焦和多馏分的轻质油,实现资源回收和保护环境。焦化法处理含油污泥在技术上有明显的优势^[10],但设备材质是一个技术问题,即寻找一种理想的合金材料来制造反应器,是其能够推广的关键。这种方法在国内处于实验室研究阶段。

2.3 焚烧法

目前,发达国家认为焚烧工艺是污泥处理中的最佳实用技术。我国绝大多数炼油厂目前都建有或在建污泥焚烧装置。但该法能耗大、存在二次污染,油资源没能有效回收。国内有学者发明了油污泥的异密度循环流化床燃烧处理方法^[11],并设计了异密度循环流化床燃烧锅炉^[12],能以较低的运行成本对油污泥进行资源化洁净利用。据报道俄罗斯圣彼得堡北部的一座污水处理厂的新建焚烧炉可以提供3 000 kW/d的电量。石油污泥由于具有较高的热值,焚烧过程中的发电效益可观,总的看来污泥焚烧对企业来说是一个保值的投资,值得注意的是,焚烧后产物中残留的重金属以及放射性物质具有危害^[13-14]。

2.4 固化法

固化法^[15]能较大程度地减少石油污泥中有害离子及有机物对土壤的侵蚀和沥滤,从而减少对环境的影响和危害。一些发达国家对有毒固体废物普遍采用该技术,并认为这是一种将危险物转化成为非危险物的最佳处理方法。Athanasios研究表明,由于水泥固化后结构的不同,不同类型的水泥对石油污泥固化后烷烃、苯类、萘、蒽等物质的固化程度不同^[16]。而国内学者认为,固化法处理石油污泥不会对土壤产生负面影响,土壤自净情况下迁移出的微量原油能够被土壤中的微生物分解^[17],也有学者研究的新固化剂配方不仅达到了固化油泥砂的目的,而且使固化物焚烧充分不影响燃烧效率^[18]。

2.5 农用

20世纪70年代石油污泥的农用在加拿大、美国、丹麦、芬兰、法国、瑞典等国家中是最先推荐的技术^[19],1983年美国1/3的炼厂都采用农用方法来处

置石油污泥,但是 1992 年美国危险固体废弃物补充条例(HSWA)严格限制石油污泥直接农用的方式,目前国内外都已禁止石油污泥直接农用。要达到农用的要求,有效的前处理技术是其解决问题的关键。

2.6 生物法

目前研究较多的石油污泥的生物处理法主要有地耕法、堆肥处理法和污泥生物反应器法。堆肥法包括堤形堆肥法、静态堆肥法、封闭堆肥法和容器堆肥法。据报道,俄罗斯国立喀山大学(Kazun State University)的堆肥技术将油泥的碳氢化合物质量分数由最初的 5.6% 降至 1.2%,其中能稳定存在的多环芳香烃馏分减少了 90%,原来的有毒污染物都已对环境无害,处理后的堆积物用作培植土。国内华东石油大学将氮源、菌液、含油污泥、调理剂和膨胀剂加入,高温好氧发酵油泥脱除率达到 53%;污泥臭味消失。

生物反应器能人为地控制充氧、温度、营养物质等操作条件,烃类物质的生物降解速度较其他生物处理过程更快,尤其是驯化过的高效烃类氧化菌,能加快烃类的生物降解^[20]。生物反应器法不仅适用于含油污泥^[21],也适用于油污土壤及含油钻屑,处理后的液体部分可排入处置井或另作他用,固体部分可施用于农田。此外生物反应器法也可用于石油工业废弃物的预处理以减少烃类含量,然后进行其他处理^[22-23]。罗马尼亚油田的污泥生物处理技术使油泥中含油的碳氢化合物动态降解率从 16.57% 增加到 95.85%,静态降解率从 16.85% 增加到 51.85%^[24]。

与物理化学方法相比,生物法具有安全性好,无二次污染,易于管理等优点,日益受到国内外环保界的重视,但生物处理法历时长、油资源没有得到回收利用。

2.7 其他处理技术与方法

国内河南油田引进了石油污泥调剖技术,利用石油污泥与地层的配伍性,加入添加剂,使其变成活性稠化的调剖剂,用来封堵高渗透地层,该技术解决了污泥污染与利用问题,提高了回注污水水质。美国的冷冻/解冻法针对石油污泥,在冷冻过程中从冻格中驱除表面活性剂分子,实现反乳化;解冻过程中形成表面活性剂胶束,完成了乳化作用,从油包水的乳状液中分离油和水^[25]。该法处理炼制润滑油时产生的含油污泥脱水率可达 90%,适合高含水率的含油污泥。

其他的一些石油污泥处理技术如泡沫浮选、水

解、电破乳等技术^[26-28]目前都在研究中。总之,油田炼厂的含油污泥具有废物与资源的双重性,目前看来,除从源头上削减量的产生,综合利用是实现含油污泥资源化最有效也是最根本的措施。目前的技术国外主要方向集中在油泥脱除水方向,并且国外油泥研究更有针对性,基本上各油田都有专门针对其油泥特点各自的处理技术,这样可以更好地处理油泥,可大大提高其处理效果。虽然我国对石油污泥的处理已经有了不少研究和报道,但多处于对国外技术的验证或实验室研究阶段,与发达国家相比还有一定差距。

另外一个值得注意的是标准制定的问题,欧盟和美国都有污泥处理标准,1992 年美国 EPA 正式颁布了危险固体废弃物补充条例(HSWA),对其进行了严格的规定,尤其是欧洲各个国家一般又都制定了适合本国国情的污泥处理标准,比欧盟标准还要严格,但是在我国除了 1984 年农业部编制的《农用污泥中污染物控制标准》外,有关污泥处理就再没有其他的标准,距今有 20 余年仍未进行修订,其中规定的有机物污染指标明显不足,石油污泥的处理更是没有标准可循,这方面的标准只有尽早制定,才能推动相关技术的发展。

3 结语

世界石油资源短缺,可采石油正向着重质化、劣质化的方向发展,大部分国产原油中减压渣油所占的比例均在 50% 以上,各炼油企业也不得不加工多元化重质化的原油,“老三套”工艺产生的石油污泥处理问题已经严重阻碍了国内企业现代化的进程,这不仅是我国石油行业发展的难题,也是世界各大油田及炼油企业面临的共性问题。我国的石油污泥研究现在还处于起步阶段,目前积极引进其他国家成熟的石油污泥处理技术是当务之急。而且今后的研究和技术引进都要从环境保护和能源回收 2 个角度考虑,无害化、资源化核心处理技术的采用是各大石油企业能够可持续发展的必由之路,从这个角度出发,各石油国家都将对这一具有战略意义的研究工作制定系统规划,并加大对其投资及关注力度。

参考文献

- [1] 罗明典. 微生物治理环境污染物技术评述[J]. 现代化工, 2004, 24(10): 5-9.
- [2] Salim Akhter I M, Mahmood Ali S. Heavy metals analysis in Bahrain refinery sludge[J]. Nuclear and Chemical Waste Management, 1988, 8(2): 165-167.

- [3] Wake H. Oil refineries: A review of their ecological impacts on the aquatic environment[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2005, 62(1/2): 131 - 140.
- [4] 殷贤波. 国内外油田含油污泥处理技术[J]. *油气田环境保护*, 2007, 17(3): 49 - 54.
- [5] 栾金义. 石油化工污泥处理与处置技术进展[C]//中国化学学会. 2003年石油化学学术年会论文集, 2003: 122 - 125.
- [6] Ahmed A F, Ahmad J, Basma Y, *et al.* Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 557 - 564.
- [7] Exxon Research and Engineering Company. Unique and effective separation technique for oil contaminated sludge: US, 4938877 [P]. 1990 - 07 - 03.
- [8] Heuer S R, Reynolds V. Process for the recovery of oil from waste oil sludge[J]. *Environment International*, 1992, 18(1): 7.
- [9] 曾海鳌, 宋若远, 王志强, 等. 三相萃取法处理油田含油污泥研究[J]. *油田化学*, 2006, 23(4): 375 - 378.
- [10] 宁文凯. 浅析石化废水污泥的处理方法[J]. *中国水运*, 2007, 5(6): 43 - 44.
- [11] 上海交通大学. 油污泥的异密度循环流化床燃烧处理方法: 中国, 200410089304.6 [P]. 2005 - 06 - 08.
- [12] 刘建国, 姜秀民, 马玉峰, 等. 油污泥的循环流化床焚烧和资源化利用[J]. *动力工程*, 2007, 27(1): 50 - 54.
- [13] Karamalidis A K, Voudrias E A. Release of Zn, Ni, Cu, SO_4^{2-} and CrO_4^{2-} as a function of pH from cement-based stabilized/solidified refinery oily sludge and ash from incineration of oily sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 591 - 606.
- [14] Mohamad Puad H A, Muhd Noor M Y. Behaviors of ^{323}Th , ^{238}U , ^{228}Ra and ^{226}Ra on combustion of crude oil terminal sludge[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2004, 73(3): 289 - 305.
- [15] Rachana M, Rubina C. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 267 - 276.
- [16] Karamalidis A K, Voudrias E A. Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1/2): 122 - 135.
- [17] 胡耀强, 张宁生, 屈撑国, 等. 含油污泥固化处理后油的迁移研究[J]. *油气田环境保护*, 2006, 16(4): 22 - 24.
- [18] 刘建华. 胜利油田油泥砂焚烧及综合利用技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.
- [19] Hejazi R F, Husain T, Khan F I. Landfarming operation of oily sludge in arid region: Human health risk assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 99(3): 287 - 302.
- [20] Liu Xianling, Wen Jianping, Yuan Qing, *et al.* The pilot study for oil refinery wastewater treatment using a gas-liquid-solid three-phase flow air-lift loop bioreactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 27(1): 40 - 44.
- [21] Mrayyan B, Battikhi M N. Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 120(1/2/3): 127 - 134.
- [22] Mater L, Sperb R M, Madureira L A S, *et al.* Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 967 - 971.
- [23] Zhao X, Wang Y M, Ye Z F, *et al.* Oil field wastewater treatment in biological aerated filter by immobilized microorganisms [J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(7): 1475 - 1483.
- [24] Lazar I, Dobrota S, Voicu A, *et al.* Microbial degradation of waste hydrocarbons in oily sludge from some Romanian oil fields[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1999, 22(1/2/3): 151 - 160.
- [25] Chen G H, He G H. Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method[J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 31(1): 83 - 89.
- [26] Ramaswamy B, Kar D D, De S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 85(1): 150 - 154.
- [27] Jeganathan J, Nakhla G, Bassi A. Hydrolytic pretreatment of oily wastewater by immobilized lipase[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(1/2): 127 - 135.
- [28] Elektorowicz M, Habibi S, Chifirna R. Effect of electrical potential on the electro-demulsification of oily sludge[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 295(2): 535 - 541. ■

SCG-Dow 集团宣布泰国特殊弹性体工厂规划和建造进入最后阶段

陶氏化学公司与 Siam Cement Public Company Limited (SCG) 的合资企业 SCG-Dow 集团于 2008 年 1 月 31 日宣布, 双方在该合资企业位于泰国马他府的生产场所规划并建造一个特殊弹性体工厂, 目前已进入最后阶段。陶氏化学公司所属业务单位——特殊塑料和弹性体业务集团总裁 George Biltz 表示: “陶氏和 Siam Cement 一直有着十分成功的合作关系, 并且已经成功合作很多年。建造完成后, 新工厂将为迅速增长的亚太区客户提供世界上技术最为先进的塑性体和弹性体产品, 其中包括 AFFINITY™ 聚烯烃塑性体和 ENGAGE™ 聚烯烃弹性体。这一投资项目与陶氏投资我们下游的功能性产品业务并推动亚太地区发展的战略相一致”。

SCG 化学有限公司总裁 Cholanat Yanaranop 表示: “预计新的塑性体和弹性体工厂将从我们位于马他府的第二家合资烯烃厂(将于 2010 年年中开始商业运营)获得原料, 并将特殊产品纳入我们的产品组合, 这与我们的中期发展战略相一致”。

这一特殊弹性体设施预计将于 2011 年投产, 将进一步巩固双方公司成功的长期业务合作关系, 也是一系列合资项目中的最新举措。陶氏和 SCG 于 1987 年签署了其首份合资协议, 迄今为止已成立了 4 家合资公司, 在马他府生产合成乳胶、聚苯乙烯、苯乙烯单体和聚乙烯。2007 年, 2 家公司宣布打算在马他府建立第二家合资流体裂变厂, 预计将于 2010 年竣工。(田卉)